海水中での SUS 304 ステンレス鋼の自然浸漬電位におよぼす照度の影響*

戸嶋 茂郎**, Lo-Yian LIM**,***, 元木 良一**†, 田澤 尚志**††

** 鶴岡工業高等専門学校 物質工学科

*** 現在, Murata Electronics Singapore Pte Ltd.

† 現在, 三共株式会社 品川工場

†† 現在, 長岡技術科学大学

Effect of Luminous Intensity on Open-Circuit Potentials for SUS 304 Stainless Steel in Natural Sea Water

Shigero TOSHIMA**, Lo-Yian LIM**,***, Ryoichi MOTOKI**† and Hisashi TAZAWA**††

** Department of Materials Science and Bioengineering, Tsuruoka National College of Technology

*** Now at Murata Electronics Singapore Pte Ltd.

† Now at Shinagawa Plant, SANKYO Co., Ltd.

†† Now at Nagaoka University of Technology

It has been well known that the activity of microorganisms in corrosive environment has responsibility for an acceleration of corrosion rate of metallic materials. Therefore, the factors such as illuminous intensity which affects the degree of microorganisms activity can be thought to be associated with corrosion behavior of metallic materials. In this study, the effect of illumination on open-circuit potential (E_{ocp}) of SUS 304 stainless steel in natural sea water was investigated. Experimental results showed that E_{ocp} became ennobled with a decrease in illumination, and the response of E_{ocp} to illumination changes was rather rapid. The maximum range of E_{ocp} change was about 200 mV with the illumination varying between 0 lx (dark) and 18000 lx. In addition, it was found that the cathodic current on Pt electrode at 0 V vs. SSE in natural sea water raised with an increase in illumination. Perturbations of E_{ocp} and cathodic current with the luminous intensity were observed at the earliest stage of marine biofilm formation on the surface. It was suggested that the differences in luminous intensity on the stainless steel enhanced the possibility of localized corrosion in natural sea water.

Key words : microbially influenced corrosion, sea water, stainless steel, illuminous intensity, open-circuit potential, cathodic current, microorganisms activity, potential ennoblement

1. 緒 言

海洋をはじめとする自然環境中には多種多様の微生物が存在しており, これらの微生物の影響により各種材料の性能劣化が起こることが知られている^{1)~4)}. 微生物作用により直接的にまたは間接的にイニシエーションあるいは加速される金属腐食は微生物腐食 (Microbially influenced corrosion, 以下 MIC と略記する) と呼ばれ⁵⁾, ここ 20 年程の間に特に注目されるようになってきている. 自然海水中においても MIC によると思われる腐食事例に関する数多くの報告があり¹⁾, 特に表面への微生物の付着によるバイオフィーム (微生物およびその代謝産物) の形成にともない, 海水中に浸漬されたステンレス鋼の自然浸漬電位が貴化する現象が知られてお

り⁶⁾, すき間腐食など局部腐食の発生原因になると考えられている. このステンレス鋼の電位貴化現象についてはこれまで多くの解析が試みられ, ささまざまなモデルが提案されており^{6)~9)}, 貴化メカニズムは次第に明らかになりつつあるが, 単離された微生物を用いた実験では自然海水中で到達する電位値を再現できないなど⁵⁾, 実際の海洋環境における微生物の複合的作用については不明な点も残っている.

腐食環境における微生物の活動に影響をおよぼすと考えられる因子の変化, すなわち温度, 溶存酸素濃度, 照度, 栄養状態などの変化は, 結果的に金属材料の自然浸漬電位の貴化あるいは MIC の発生やその腐食速度と大きくかかわっているものと考えられる. これまでに海水中のステンレス鋼の自然浸漬電位が日内変動するという報告が数例あり^{10), 11)}, 自然浸漬電位が日光照射の影響を受けると考えられるが, 自然浸漬電位と照度との関係については十分な解析はなされていない. そこで本研究では, 実験室内でより実環境に近い条件で測定をおこなうために, 温度および溶存酸素濃度を一定にできる灌流システムを用いて, 海水中での SUS 304 ステンレス鋼の自然浸漬電位におよぼす照度の影響について調べた. あわせて自然浸漬電位付近におけるカソード電流におよぼす照度の影響についても調べるとともに, 海水中でのス

* 日本海水学会第 48 年会研究技術発表講演会 (大阪, 1997 年) で一部発表

** 〒 997-8511 鶴岡市大字井岡字沢田 104 (104, Sawada, Inooka, Tsuruoka, 997-8511 Japan)

*** 200, Yishun Ave 7, Singapore 768927

† 〒 140-8710 東京都品川区広町 1-2-58 (1-2-58, Hiromachi, Shinagawa, Tokyo, 140-8710 Japan)

†† 〒 940-2188 長岡市上富岡町 1603-1 (1603-1, Kamitomioka-cho, Nagaoka, 940-2188 Japan)

テンレス鋼のMICと照度の関係について検討した。なお、通常SUS 304ステンレス鋼は海洋環境で使用されることはないものの、これまで自然海水中で電位貴化が確認され、その電位貴化メカニズムを検討した報告⁸⁾や、自然海水中での腐食挙動を調べた例^{12),13)}があることから、本研究の試験材とした。

2. 実験方法

2.1 試料および電気化学セル

試験溶液は山形県鶴岡市の庄内浜で取水した自然海水を用いた。取水は主に6～10月の期間におこなった。また、オートクレーブで滅菌処理(394K, 1 kg・cm⁻², 20 min)を施した自然海水を対照溶液とした。測定試料は市販のSUS 304ステンレス鋼を用いた。あらかじめエポキシ樹脂に埋め込んだ電極面積1 cm²の試料表面を耐水研磨紙で#2000番まで研磨し、エタノール溶液中で超音波洗浄した後、容積約40 mlの測定セルの底部に試料表面を上向きにセットした。参照電極には塩橋を介した飽和KCl-銀塩化銀電極(以下SSEと略記する)を用いた。従って、本報において示した電位はすべてSSE基準の電位である。また、カソード電流の測定には面積1 cm²の白金電極を試料極に用い、対極として同じく白金電極を使用した。

2.2 自然浸漬電位測定

培養および電気化学測定に用いた灌流システムの概略をFig. 1に示す。培養および測定はすべて温度298K一定とした照明付きインキュベータ(島津理化器械(株)製, FLI-301 N)内でおこなった。インキュベータ内に設置したタンク中(容量5 l)の試験溶液(海水および滅菌対照溶液)に0.45 μmの滅菌フィルターを通した空気を送って溶液の溶存酸素濃度を一定に保ち、チューブポンプにより試験溶液を流速1.6～3.5×10⁻³ l・h⁻¹で測定セルに供給した。24時間周期で照度を0 lx(暗期)から最大25000 lxまで変化させた。試験開始直後からの自然浸漬電位の変化をポテンシオスタットおよびX-Tレコーダを用いて測定した。

Fig. 1 Schematic diagram of cultural and electrochemical experiments with a perfusion system of test solutions.

2.3 カソード電流の測定

海水中におけるカソード反応におよぼす照度の影響を調べるために、SUS 304ステンレス鋼の自然浸漬電位付近でのカソード電流の測定を、試料極に白金電極を使用して自然浸漬電位測定の場合と同様の灌流システムおよび装置を用いておこなった。海水および滅菌対照溶液中で白金試料電極の電位を0 Vに保持し、照度の変化にともなうカソード電流密度の変化をそれぞれ測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 自然浸漬電位におよぼす照度の影響

滅菌対照溶液および自然海水中のSUS 304ステンレス鋼の自然浸漬電位に対する照度の影響を測定した結果の一例をFig. 2に示す。図中細線で示したのが照度、太線が自然浸漬電位の変化である。Fig. 2(a)に示したように、対照溶液中ではSUS 304ステンレス鋼の自然浸漬電位に明確な変化は認められなかったが、18000～25000 lxの強い照度下で自然浸漬電位が若干貴な方向へ変動した。この電位変化の理由については不明であるが、例えばステンレス鋼表面の不動態被膜の光半導体的性質に由来している可能性などが考えられる。一方、Fig. 2(b)は自然海水中での結果の一例である。自然海水中での測定は取水後直ちに開始した。Fig. 2(b)に見られるように照度が増大すると自然浸漬電位は卑な方向へシフトし、逆に照度が低下すると自然浸漬電位は貴な

Fig. 2 The effect of luminous intensity on open-circuit potentials of SUS 304 stainless steel in (a) sterilized sea water and (b) natural sea water.

方向へ移行した。照度の変化による電位の変動範囲は約 -0.04 V (18000 lx) から $+0.08\sim+0.15\text{ V}$ (0 lx) であった。この自然浸漬電位の変動は試料を暗期あるいは明期に保った状態では現れず、照度を変化させたときのみ観測された。石原ら¹¹⁾は自然海水中でステンレス鋼の自然浸漬電位が日内変化し、照度の増加する日中に卑化すると報告しており、Fig. 2(b)の結果はこれと同様の照度依存性を示している。海水を取水した6~10月の期間中、自然浸漬電位の変動値、特に暗期において到達する最も貴な電位に多少の違いはあったものの、自然海水中における自然浸漬電位は、いずれの測定においても照度の増大により卑な方向へシフトし、逆に照度が低下すると貴な方向へ移行した。なお自然海水を用いた測定の際の最大照度18000 lxは夏期快晴時の拡散光(天空光)による水平面照度(14000 lx)のおよそ1.3倍に相当する¹⁴⁾。

滅菌対照溶液と自然海水中での結果の比較より、SUS 304 ステンレス鋼の自然浸漬電位の照度による変動は自然海水中のみで起こる現象であることから、海水中の微生物作用の影響の変化を反映していることがわかる。図には示さなかったが灌流試験を開始した3~4日後より電位変動幅が小さくなった。このことは今回用いた灌流システムでは、時間の経過とともに溶液内の微生物作用が低下していることを示唆している。溶液を新たに取水した海水と交換することにより変動幅は再び大きくなり、電位変動は電位を記録した2か月間にわたって観測された。また、試料を海水中に浸漬した数時間後には電位変動が現れたこと、さらに照度の変化に対する電位応答が比較的速いことも注目し値する。これまで自然海水中でのステンレス鋼について観測された自然浸漬電位の $+0.2\sim+0.4\text{ V}$ までの貴化については、表面に形成されたバイオフィームが大きくかかわっているとされ、特にバイオフィーム内での過酸化水素などの代謝産物の蓄積が必要であると考えられてきている⁹⁾。本研究の測定結果から、自然海水中へ浸漬後まもないバイオフィーム形成初期段階において、照度の変化によりステンレス鋼の自然浸漬電位が約 $-0.04\sim+0.15\text{ V}$ の範囲で変動することが明らかとなった。

3.2 自然浸漬電位付近におけるカソード電流と照度との関係

一般に、自然浸漬電位の変化、例えば卑化は(1)カソード反応速度の減少、あるいは(2)アノード反応速度の増大により説明できる。しかしながらFig. 2(b)に示した電位変動域では通常SUS 304 ステンレス鋼は不動態状態にあることから、自然浸漬電位の変化がステンレス鋼のアノード反応速度の変化によるものとは考えにくい。そこでカソード反応速度の変化を調べるために、試料極として白金電極を用いて、一定電位(0 V)におけるカソード電流に対する照度の影響について調べた。ここで設定電位を0 Vとしたのは、この電位が常に浸漬後1週間で観測された照度変化にともなうSUS 304 ステンレス鋼の電位変動範囲に入っていたためである。また、白金についてもステンレス鋼とほぼ同じ電位まで自然海水中で貴化する現象が観測され、白金およびステンレス鋼に関してはこの現象を引き起こす要因が環境側

Fig. 3 The effect of luminous intensity on cathodic current density on Pt electrode at 0 V vs. SSE. Solid line: natural sea water, Broken line: sterilized sea water.

にあると考えられていることから⁸⁾、自然海水中での白金電極を用いたカソード電流の変化は、同じ電位におけるステンレス鋼でのカソード反応の変化にほぼ対応するものと考えられる。

Fig. 3に自然海水および滅菌対照溶液における測定結果を示す。図のように対照溶液中におけるカソード電流(点線で示す)は照度の影響を全く受けず、その電流密度は $1.5\sim2.0\times10^{-6}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ であった。一方、実線(太線)で示したように自然海水中では明期(25000 lx)で $4.0\sim5.0\times10^{-6}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、暗期(0 lx)で $2.5\sim3.0\times10^{-6}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ の値を示した。この結果は自然海水中では照度の増加とともにカソード反応種すなわち酸化剤濃度が増えていることを意味している。伊藤ら⁸⁾はバイオフィームが付着したSUS 304 ステンレス試料のカソード分極測定の結果、0 V付近にあらわれる特徴的なカソード電流が、バイオフィームを除去することにより消失することを示すと同時に、この還元電流が溶液の低pH化と過酸化水素の添加により再現できることを報告している。本研究の測定結果より、バイオフィーム形成の初期段階において、同じ0 Vにおけるカソード電流が照度の影響を受けることが確認された。このことから伊藤らのモデルに従えば、浸漬後の早い段階で電極近傍における溶液の酸性化および過酸化水素生成をもたらす微生物作用がすでに存在し、この微生物作用が照度の増大により促進されているものと考えられる。

3.3 自然海水中での微生物腐食と照度との関係

3.1節および3.2節の結果より、バイオフィーム形成の初期段階で、SUS 304 ステンレス鋼の自然浸漬電位およびその電位付近でのカソード電流が照度の影響を受けることが示された。このことから試料表面への微生物の付着段階あるいは表面近傍の溶液中で、自然浸漬電位およびカソード電流を変化させるのに十分な微生物作用が存在し、その微生物作用が照度により大きな影響を受けているものと考えられる。従って、照度の変化は結果的に海水中でのMICの反応過程に大きな影響をおよぼすことになる。さらに照度によって自然浸漬電位が最大で約200 mVも変化することから、もし海洋環境中で使用されるステンレス鋼が構造上などの理由により部分的に遮光されると、マクロセルを形成して局部腐食が促進

される可能性がある。

一方、3.2節で得られたカソード電流の測定結果からは、3.1節に示した照度の変化によるステンレス鋼の自然浸漬電位の変動を定性的に説明することはできない。すなわち照度の増加にともなうカソード電流の増大は自然浸漬電位の貴化を招くため、Fig. 2(b)の結果と矛盾する。このことからアノード反応速度に対する照度の影響すなわち微生物の影響が大きいことが予想される。腐食反応のアノード過程に対する微生物作用の影響としては、例えば代謝産物と金属イオンとの錯体形成あるいは代謝産物である水素や有機酸に起因するpH変化などによるアノード反応の促進が推測されるが³⁾、先に述べたようにSUS 304 ステンレス鋼が不動態状態にあるため、約200 mVもの自然浸漬電位の変化がステンレス鋼のアノード反応速度の変化に由来しているとは考えにくい。このことから海水中におけるステンレス鋼の自然浸漬電位には、ステンレス鋼自体の不動態保持電流以外に微生物の関与した別の種類のアノード反応（酸化反応）がかかわっている可能性が考えられる。本研究の結果は照度の上昇によりアノード反応速度が増大することを意味していることから、このアノード反応には植物プランクトンや光栄養細菌の明反応が何らかの形で関与しているものと思われる。従って、今後さらに代謝産物の酸化反応等の微生物の代謝活動に由来するアノード反応と自然浸漬電位との関係について詳細に検討する必要がある。

4. 結 言

自然海水中におけるSUS 304 ステンレス鋼の自然浸漬電位およびカソード電流におよぼす照度の影響を解析した結果以下のような結論を得た。

(1) 自然海水中におけるSUS 304 ステンレス鋼の自然浸漬電位は照度の増加にともない卑な電位方向へシフトし、逆に照度の減少とともに貴な方向へシフトした。照度0～18000 lxに対する電位変動幅は最大約200 mVであった。この自然浸漬電位の変動は滅菌対照溶液中では観測されなかったことから、海水中におけるステンレス鋼のMICは照度の影響を受ける可能性がある。

(2) 自然海水中でのSUS 304 ステンレス鋼の自然浸

漬電位付近におけるカソード電流は照度とともに増加した。このことは微生物作用により生成すると思われる酸化剤の濃度が、強い照度の下で増加することを示唆している。照度によるカソード電流の変化からは自然浸漬電位の変動を説明できず、アノード反応過程も照度の影響を大きく受けている可能性があると思われる。

参 考 文 献

- 1) S. C. Dexter ed.: "Biologically Induced Corrosion", NACE, Houston, (1986).
- 2) T. E. Ford and R. Mitchell: "Advances in Microbial Ecology" Vol. 11, Ed. By K. C. Marshall, p. 231, Plenum Press, New York (1990).
- 3) S. W. Borenstein: "Microbiologically Influenced Corrosion Handbook", Industrial Press Inc., N. Y., (1994).
- 4) 佐々木 英次 (H. Sasaki): 材料と環境 [Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.)], 46, 475 (1997).
- 5) 天谷 尚, 幸 英昭: まてりあ, 35, 231 (1996).
- 6) 天谷 尚, 幸 英昭 (H. Amaya and H. Miyuki): 材料と環境 [Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.)], 46, 481 (1997).
- 7) 石原靖子, 辻川茂男 (Y. Ishihara and S. Tsujikawa): 材料と環境 [Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.)], 47, 260 (1998).
- 8) 伊藤公夫, 松橋 亮, 加藤敏朗, 三木 理, 紀平 寛 (K. Ito, R. Matsuhashi, T. Kato, O. Miki and H. Kihira): 材料と環境 [Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.)], 50, 285 (2001).
- 9) 鷲頭直樹, 升田博之, 小玉俊明 (N. Washizu, H. Masuda and T. Kodama): 材料と環境 [Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.)], 50, 330 (2001).
- 10) M. Akashi, Y. Imamura, T. Kawamoto and Y. Shinozaki: Boshoku Gijutsu (Corros. Eng.), 24, 31 (1975).
- 11) 石原靖子, 元田慎一, 鈴木陽之助, 辻川茂男 (Y. Ishihara, S. Motoda, Y. Suzuki and S. Tsujikawa): 材料と環境 [Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.)], 44, 355 (1995).
- 12) F. Mansfeld, R. Tsai, H. Shih, B. Little, R. Ray and P. Wagner: Corros. Sci., 33, 445 (1992).
- 13) F. Mansfeld, G. Liu, H. Xiao, C. H. Tsai and B. J. Little: Corros. Sci., 36, 2063 (1994).
- 14) 荒木 峻, 沼田 眞, 和田 攻編: 「環境科学辞典」, p. 376, 東京化学同人 (1985).

(Manuscript received September 20, 2001 ;
in final form January 10, 2002)